

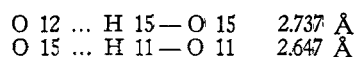
Estructura cristalina y molecular de la n-etanol β -isatoxima*

por F. PLANA, J. L. BRIANSÓ, C. MIRAVITLLES y M. FONT-ALTABA**

RESUMEN

En este trabajo presentamos la estructura cristalina y molecular de la N-Etanol β -Isatoxima, que ha sido determinada por medio de difracción de rayos X. El compuesto pertenece al grupo espacial: P 2₁/c 2₁/a 2₁/b. Las dimensiones de la celda elemental son: a₀: 15.908 Å b₀: 16.324 Å, c₀: 7.353 Å, con Z: 8, existiendo pares de moléculas enantiomorfas.

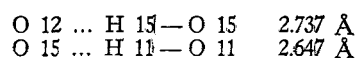
Las moléculas se hallan ligadas entre sí por medio de dos puentes de Hidrógeno:



SUMMARY

In this paper the crystal structure of N-Ethanol β -Isatoxime has been determined by X-ray diffraction; Space group P 2₁/c 2₁/a 2₁/b, unit cell dimensions: a₀: 15.908 Å b₀: 16.324 Å c₀: 7.353 Å, Z: 8. There are pairs of enantiomorphous molecules.

The crystal is linked by two Hydrogen bonds:

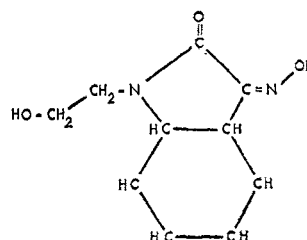


INTRODUCCIÓN

La determinación de la estructura cristalina de la N-Etanol β -Isatoxima, sigue a la de la isonitroso acetanilida, serie a la que, en un principio, se creyó que pertenecía. Una vez resuelta la estructura, se ha demostrado la independencia del compuesto respecto a esta serie, puesto que existe un segundo ciclo y desaparece la cadena que caracteriza a la isonitroso acetanilida, perdiendo todas las propiedades analíticas, que en otro caso debería poseer.

La composición química de la N-Etanol β -Isatoxima es la siguiente: C₁₀H₁₀N₂O₃ y su fórmula desarrollada.

Los cristales fueron sintetizados en los laboratorios del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Barcelona.



CONSTANTES CRISTALOGRÁFICAS

Los cristales se han obtenido por evaporación lenta de una disolución en etanol. El cristal estudiado poseía unas dimensiones de 0,1 × 0,2 × 0,1 mm.

Sistema cristalino	Rómbico
Grupo espacial	Pcab
Densidad	1,469
Punto de fusión	223 °C
Índices de refracción	α 1,515
	β —
	γ 1,696
Signo óptico	(—)
Ángulo de los ejes ópticos	45° — 50°

Los parámetros fueron calculados por el método de Weissenberg, afinados por el método del polvo cristalino y por un difractómetro automático de cristal único (PICKER).

Mediante el difractómetro se obtuvo el espectro de difracción de rayos X, se utilizó la radiación K α del Cu de λ : 1,54178 Å, recogiénose 1185 intensidades, que fueron posteriormente corregidas por los factores de Lorentz-polarización.

* Este trabajo forma parte de la Tesis Doctoral del primer firmante.

** Sección de Cristalografía del Instituto "Jaime Almera" del C. S. I. C. de Barcelona.

El empleo de la estadística de Wilson nos dio el valor del factor de temperatura y de escala.

B	4.61
K	0.0653

DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA

La estructura fue resuelta mediante la adición simbólica, empleando el sistema de programas L.S.A.M., para estructuras centrosimétricas, originales de G. GERMAIN, P. MAIN y M. M. WOOLFSON.

Las relaciones de Sayre, así como sus probabilidades se calcularon de acuerdo con la expresión de COCHRAN y WOOLFSON (1955), empleándose 242 factores de estructura normalizados (E_{hkl}), que se obtuvieron utilizando los programas NRC 2, SAP 1 y SAP 2GP.

TABLA 1
Estadística de E_{hkl}

Valor medio E	$= 0,8101$	$E \geq 3 = 1,18\%$
Valor medio E^2	$= 1,1039$	$E \geq 2 = 5,74\%$
Valor medio (E^2-1)	$= 1,0813$	$E \geq 1 = 30,80\%$

La fijación del origen mediante el empleo del L.S.A.M. es automático, las reflexiones que lo fijan son: (122) (156) (13.3.1).

La estructura fue resuelta empleando tres símbolos: A, B, C que corresponden a los planos (032) (10.11.1) y (154).

Con los 242 E_{hkl} , se determinaron 102 signos a partir del origen elegido. A continuación damos la frecuencia de los símbolos así como sus relaciones y probabilidades.

A: 54 B: 42 C: 54

TABLA 2
Relaciones entre símbolos y probabilidades

C = S(1)	1,0000	BC = S(5)	0,9997
AC = S(2)	1,0000	ABC = S(6)	0,0160
A = S(3)	1,0000	AB = S(7)	0,1736
B = S(4)	1,0000		

El último paso de la adición simbólica es el asignar un signo al mayor número posible de los 242 E_{hkl} . Para ello se utilizan las relaciones entre símbolos y probabilidades, de la tabla número 2.

En la tabla 3 figuran los 8 conjuntos de signos, con sus respectivos criterios de probabilidad.

TABLA 3

S_1	A	B	C	Criterios de probabilidad			
+	+	+	+	799,6	1019,7	1016	207
+	—	+	+	273,6	395,9	542	174
+	+	—	+	696,1	910,6	895	191
+	—	—	+	149,2	199,0	407	124
—	+	+	—	580,1	753,9	882	215
—	—	+	—	748,9	967,5	949	198
—	+	—	—	585,3	772,4	910	229
—	—	—	—	697,0	910,7	902	192

AFINAMIENTO DE LA ESTRUCTURA

El Fourier de E_{hkl} empleando el primer conjunto de signos de la tabla 3, nos permitió localizar todos los átomos de la estructura.

Cinco ciclos de afinamiento isotrópicos, con todas las reflexiones, nos llevaron a un R de 0,1082. Con dos ciclos anisotrópicos, incluyendo todas las reflexiones, el valor de R pasó a 0,1061. Introducimos en este momento un test para eliminar de los afinamientos por mínimos cuadrados las reflexiones que tenían errores de medición superiores al 45 %. Dos ciclos con este criterio hizo descender el R a 0,074. Finalmente con las totales el R global resultó ser de 0,083.

En la tabla 4 damos las coordenadas atómicas con sus desviaciones estándar así como el valor de B isotrópico de cada átomo. Las coordenadas atómicas se expresan en fracciones de malla.

TABLA 4

	x/a	y/b	z/c	B_{150}
C(1)	0.84633(28)	0.21019(28)	0.55781(57)	2.86395
C(2)	0.92814(70)	0.18281(33)	0.53853(17)	3.77354
C(3)	0.93737(35)	0.10311(33)	0.47120(77)	4.56546
C(4)	0.87002(34)	0.05490(32)	0.42125(77)	4.31155
C(5)	0.78772(33)	0.08374(33)	0.44004(70)	3.84930
C(6)	0.77641(28)	0.16319(28)	0.51102(59)	3.03710
C(7)	0.70238(27)	0.21208(30)	0.55297(61)	3.03865
C(8)	0.26680(29)	0.20863(29)	0.12917(59)	3.22164
N(9)	0.18145(24)	0.21283(24)	0.12708(50)	3.23364
N(10)	0.62269(24)	0.20116(26)	0.53424(53)	3.62518
O(11)	0.60494(22)	0.12520(23)	0.46003(50)	3.38730
O(12)	0.30688(23)	0.14982(22)	0.18571(53)	4.62697
C(13)	0.12655(35)	0.14795(33)	0.19865(59)	4.04629
C(14)	0.10698(33)	0.08315(33)	0.05507(75)	4.25664
O(15)	0.05958(21)	0.11714(22)	0.90877(46)	4.01846

En la tabla 5 damos los valores de B anisotrópicos. Determinadas ya las posiciones atómicas se procedió a efectuar un Fourier de diferencias, a fin de situar los átomos de hidrógeno de la molécula. En la tabla 6 damos las coordenadas, en fracción de malla, de estos átomos.

TABLA 5

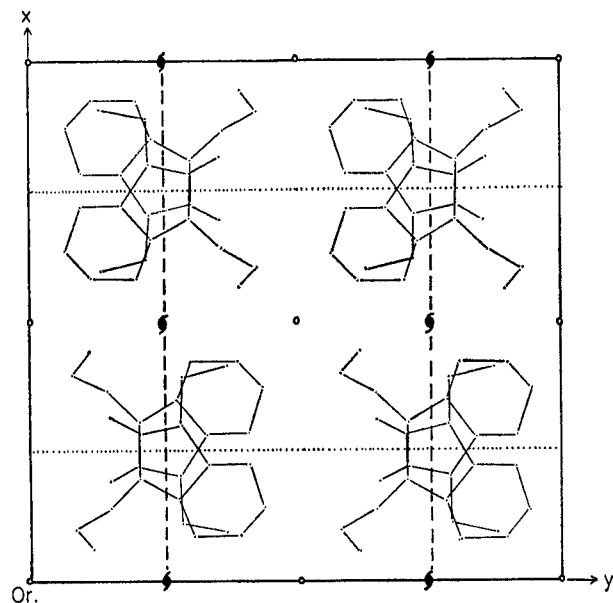
Valores de los Factores de Temperatura Anisotrópicos (B_{ij})

ATOMOS	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
C 1	.00280	.00287	.01355	.00159	-.00024	-.00041
C 2	.00334	.00372	.01902	.00317	.00154	.00022
C 3	.00393	.00367	.02476	.00404	.00383	.00140
C 4	.00405	.00320	.02594	.00271	.00332	.00044
C 5	.00394	.00334	.01821	.00154	.00171	-.00006
C 6	.00313	.00298	.01253	.00180	-.00010	-.00012
C 7	.00232	.00354	.01448	.00288	.00037	-.00070
C 8	.00371	.00320	.01265	-.00166	-.00158	-.00040
N 9	.00710	.00332	.01598	.00007	-.00040	-.00024
N 10	.00336	.00360	.01736	.00301	.00072	-.00011
O 11	.00236	.00414	.02287	.00051	-.00034	-.00098
O 12	.00454	.00380	.02454	.00299	-.00062	.00046
C 13	.00500	.00354	.01790	.00230	.00043	-.00268
C 14	.00392	.00341	.02358	.00009	-.00248	-.00006
O 15	.00274	.00455	.02034	-.00187	-.00005	.00009

TABLA 6

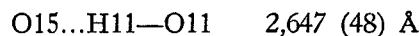
Coordenadas atómicas de los H

Átomo	x/a	y/b	z/c
H 5	0,2304	0,4492	0,3537
H 4	0,3771	0,5105	0,3626
H 3	0,5028	0,4247	0,4669
H 2	0,4818	0,2858	0,5893
H 11	0,5237	0,1429	0,4533
H 131	0,4399	0,1837	0,7252
H 132	0,3362	0,1225	0,8159
H 141	0,3352	0,0612	0,4986
H 142	0,4391	0,0408	0,6346
H 15	0,3980	0,1431	0,3309

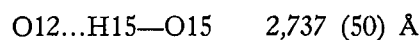
FIG. 1. — Proyección xy de las 8 moléculas de la N-etanol β -Isotaxima.

DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA

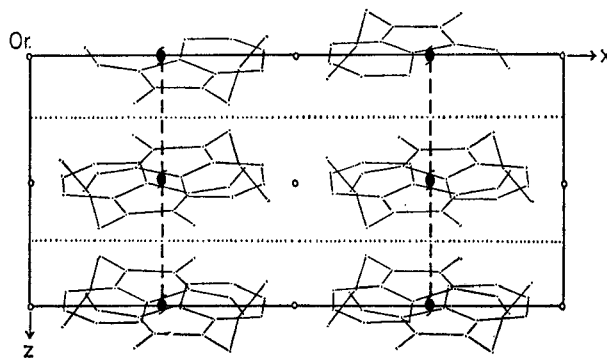
La estructura está formada por paquetes de moléculas ligadas por puentes de hidrógeno. Las moléculas, situadas a la misma cota de Z, se enlazan por:



las de distinta cota en Z por:



Las tres proyecciones de la celda elemental y las 8 moléculas contenidas en ella, se presentan en las figuras 1, 2 y 3; en la figura 4 se muestran las moléculas que se unen mediante puente de hidrógeno, así como todos los hidrógenos de una molécula.

FIG. 2. — Proyección zx de las 8 moléculas de la N-etanol β -Isotaxima.

En el anillo bencénico algunas distancias C—C se hallan dentro de los límites dados por L. PAULING ($1,397 \pm 0,005 \text{ \AA}$) mientras que otras difieren de estos límites.

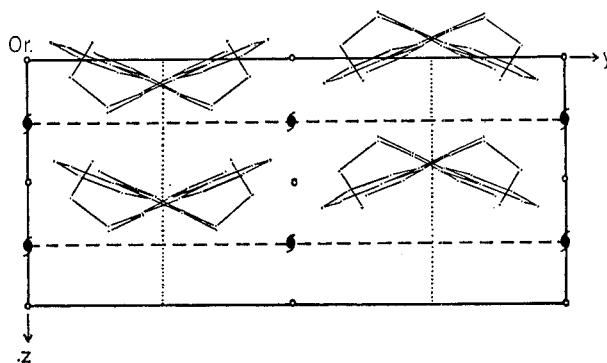
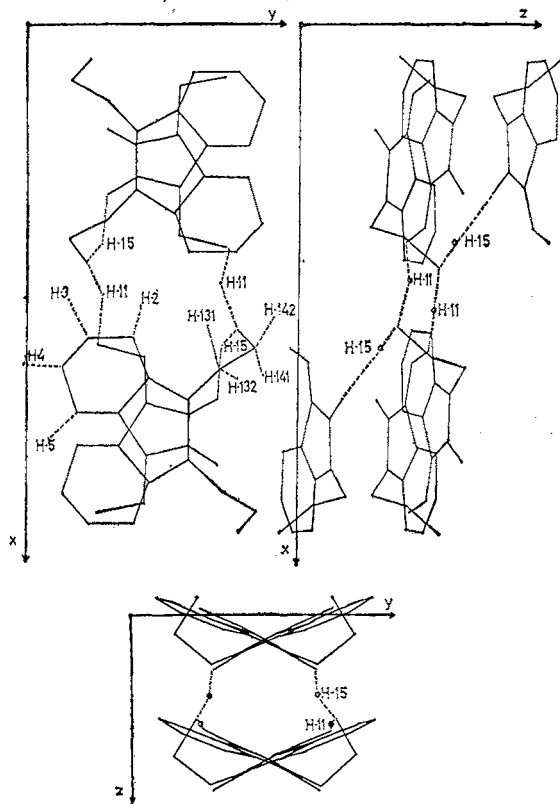
FIG. 3. — Proyección zy de las 8 moléculas de la N-etanol β -Isotaxima.

TABLA 9. — Lista con los factores de estructura observados FO y calculados FC.

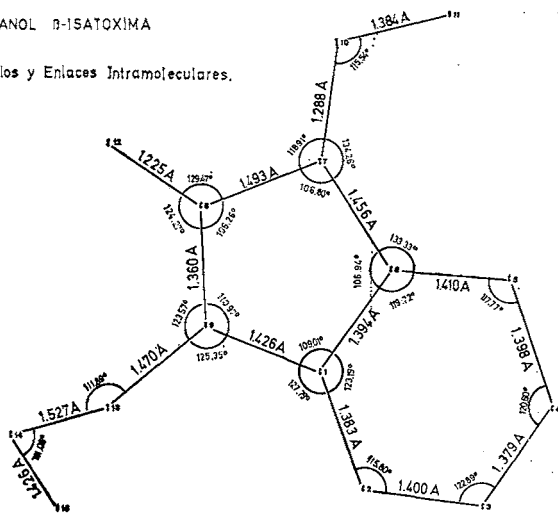
[illegible]

Situación de los H y enlaces intermoleculares.



En la figura 5 pueden apreciarse estas distancias y los ángulos entre pares de enlaces. Este dibujo se ha realizado con ayuda del programa DANFIG.

Ángulos y Enlaces Intramoleculares.



Las distancias C8—O12 y C7—N10 corresponden a dobles enlaces.

Mediante el programa NRC 22 hemos calculado todas las distancias inter e intra-moleculares, que damos en las tablas 7 y 8. Finalmente en la tabla 9, damos los valores de FO y FC para las 1185 reflexiones.

DISTANCIAS INTERATOMICAS Y ANGULOS DE ENLACE

$C_6 - C_1 - C_2$	123.190 (424)	$C_1 - C_2$	1.3830 (66)
$C_1 - C_2 - C_3$	115.800 (456)	$C_2 - C_3$	1.4000 (76)
$C_2 - C_3 - C_4$	122.890 (505)	$C_3 - C_4$	1.3790 (77)
$C_3 - C_4 - C_5$	120.600 (501)	$C_4 - C_5$	1.3980 (75)
$C_4 - C_5 - C_6$	117.770 (467)	$C_5 - C_6$	1.4100 (70)
$C_5 - C_6 - C_1$	119.720 (422)	$C_6 - C_1$	1.3440 (63)
$C_5 - C_6 - C_7$	133.330 (430)	$C_1 - N_9$	1.4260 (60)
$C_2 - C_1 - N_9$	127.790 (414)	$C_6 - C_7$	1.4560 (63)
$C_1 - C_6 - C_7$	106.940 (385)	$C_7 - N_{10}$	1.2880 (58)
$N_9 - C_1 - C_6$	109.010 (377)	$C_7 - C_8$	1.4930 (67)
$C_6 - C_7 - N_{10}$	134.260 (432)	$N_{10} - O_{11}$	1.3840 (56)
$C_6 - C_7 - C_8$	106.810 (378)	$C_8 - O_{12}$	1.2250 (59)
$N_{10} - C_7 - C_8$	118.910 (411)	$C_8 - N_9$	1.3600 (60)
$C_7 - N_{10} - O_{11}$	111.540 (380)	$C_9 - C_{13}$	1.4790 (66)
$O_{12} - C_8 - C_7$	129.470 (430)	$C_{13} - C_{14}$	1.5270 (76)
$N_9 - C_8 - O_{12}$	124.270 (430)	$C_{14} - O_{15}$	1.4260 (64)
$N_9 - C_8 - C_7$	106.260 (378)		
$C_8 - N_9 - C_1$	110.970 (367)		

TABLA 8

DISTANCIAS INTERMOLECULARES

$N_9 - C_{13} - C_{14}$	111.890 (422)	$O_{12} \cdots H_{15} - O_{15}$	2.7370 (50)
$C_{13} - C_{14} - O_{15}$	111.080 (423)	$O_{11} \cdots H_{11} - O_{15}$	2.6470 (48)

AHMED, F. R. (1969): *Crystallographic Programs for a IBM 360 System.*

GERMAIN, G.; MAIN, P.; WOOLFSON, M. M. (1970): *Acta Cryst.*, B 26, 274.

International Tables for X-ray Cryst., vol. 1 y 3.

KARLE, J.; KARLE, I. (1966): *Acta Cryst.*, 21, 349.

PAULING, L. (1945): *The nature of the chemical bond*, Ithaca Cornell Univ. Press.

WOOLFSON, M. M. (1961): *Direct Methods in Crystallography*, Oxford. Clarendon Press.

WOOLFSON, M. M.; GERMAIN, G. (1968): *Acta Cryst.*, B 24, 91.